

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平 7 - 2 1 6 2 6

(24)(44)公告日 平成7年(1995)3月8日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 1		
	7/038			
	7/039			
H 0 1 L	21/312	7352 - 4 M		

発明の数 1

(全 2 1 頁)

(21)出願番号	特願昭60-174970	(71)出願人	999999999 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	昭和60年(1985)8月10日	(72)発明者	鴨志田 洋一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(65)公開番号	特開昭62-36657	(72)発明者	小柴 満信 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(43)公開日	昭和62年(1987)2月17日	(72)発明者	三浦 孝夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大井 正彦
		審査官	安田 佳与子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体微細加工用レジスト組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アルカリ可溶性樹脂、

(b) 少なくともモノオキシモノカルボン酸エステル
を含有する有機溶剤、

(c) フッ素系界面活性剤、および

(d) 放射線感応性物質

より成ることを特徴とする半導体微細加工用レジスト組
成物。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体集積回路などの製造において用いられ
る半導体微細加工用レジスト組成物に関する。

〔従来の技術〕

半導体、半導体集積回路などの各種のリソグラフィ技術
を用いた製造においては、マスクを忠実に再現した高精

2

度の微細レジストパターンを形成するために、レジスト
組成物が解像度、感度などの放射線に対する感応特性の
点で優れているだけでなく、塗布ムラのない均一な膜厚
を有する塗膜を形成しうるものであることが要求され
る。

しかし、従来のレジスト組成物においては、ストリエー
ションと呼ばれる塗布ムラを生ずる問題があった。この
ストリエーションは、レジスト組成物をスピンコーティ
ングによって基板上に塗布する場合に生ずる塗布ムラで
あり、目視による観察では放射状のしま模様を呈し、通
常、数百Åの高低差を有する波状の起伏をなしている。
このストリエーションが生ずると、パターンの直線性お
よび再現性が低下し、所要の精度を有するレジストパタ
ーンを形成することができないという問題が発生する。
また、最近においては、シリコンウエハなどの基板が大

3

口径になる傾向にあり、そのためレジスト組成物を基板上に塗布するときに塗れ残りが発生しやすいという問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、従来のレジスト組成物が有する、ストリーションなどの塗布ムラが生じやすい問題点を解決し、基板に対する濡れ性が良好で塗れ残りがなく均一な膜厚を有する塗膜を形成することができ、サイドエッチが少なく、半導体基板に対して高精度の微細加工を達成することのできる半導体微細加工用レジスト組成物を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点は、

- (a) アルカリ可溶性樹脂、
- (b) 少なくともモノオキシモノカルボン酸エステルを含有する有機溶剤、
- (c) フッ素系界面活性剤、および
- (d) 放射線感応性物質

より成ることを特徴とする半導体微細加工用レジスト組成物によって解決される。

すなわち、本発明の半導体微細加工用レジスト組成物は、放射線感応性物質を、アルカリ可溶性樹脂とともに、少なくともモノオキシモノカルボン酸エステルを含有する特定の有機溶剤に溶解して構成され、さらに、添加剤としてフッ素系界面活性剤を用いている点に特徴を有する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、レジストパターンの現像液を構成するアルカリ性溶液に対して溶解性を有する樹脂であればよく、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、フロログリシノール、ハイドロキノンなどの芳香族ヒドロキシ化合物およびこれらのアルキル置換もしくはハロゲン置換芳香族ヒドロキシ化合物から選ばれる少なくとも1種とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド化合物とを縮合して得られるノボラック樹脂、p-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、o-ビニルフェノール、 α -メチルビニルフェノールなどのビニルフェノール化合物およびこれらのハロゲン置換化合物の重合体または共重合体、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアクリル酸系もしくはメタクリル酸系重合体または共重合体、ポリビニルアルコール、ならびに前記各種樹脂の水酸基の一部を介してキノンジアジド基、ナフトキノンジアジド基、芳香族アジド基、芳香族シナモイル基などの放射線感応性基を導入した変性樹脂を挙げることができ、これらの樹脂は併用することができる。

本発明においては、有機溶剤として、少なくともモノオキシモノカルボン酸エステルを含有する有機溶剤が用い

4

られる。ここに、モノオキシモノカルボン酸エステルとしては、例えばオキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチルなどのオキシ酢酸アルキル類、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチルなどのアルコキシ酢酸アルキル類、3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキル類、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチルなどの3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピルなどの2-オキシプロピオン酸アルキル類、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチルなどの2-アルコキシプロピオン酸アルキル類、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチルなどの2-オキシ-2-メチルプロピオン酸アルキル類、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸メチルなどのアルコキシ-2-メチルプロピオン酸アルキル類、2-オキシ-3-メチルブタン酸メチル、2-オキシ-3-メチルブタン酸エチルなどの2-オキシ-3-メチルブタン酸アルキル類、2-メトキシ-3-メチルブタン酸メチル、2-エトキシ-3-メチルブタン酸メチル、2-メトキシ-3-メチルブタン酸エチル、2-エトキシ-3-メチルブタン酸エチルなどの2-アルコキシ-3-メチルブタン酸アルキル類を挙げることができる。

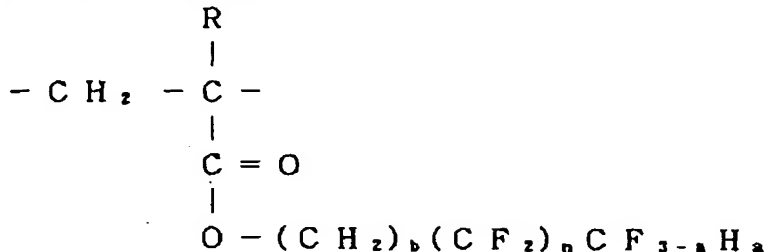
これらのモノオキシモノカルボン酸エステルは、単独でまたは組合わせて用いられるが、他の有機溶剤と組合わせて用いることもできる。ここに、他の有機溶剤としては、例えばメチルセロソルブアセテート、ジグリム、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトンなどの環状ラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの炭酸アルキレン、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシルなどの酢酸アルキルエステル、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテートなどのエーテル系溶剤、ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル系溶剤を挙げることができる。

有機溶剤中におけるモノオキシモノカルボン酸エステルの割合は、通常60~100重量%、好ましくは70~100重量%、特に好ましくは80~100重量%である。また、有機溶剤の使用量は、レジスト組成物を塗布する際の必要膜厚または塗布方法などによって異なるが、レジスト組成物の固形分100重量部に対して、通常80~100重量部、このましくは250~1300重量部である。

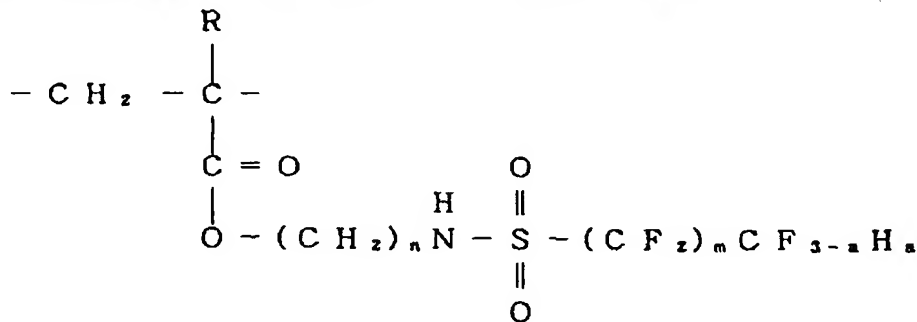
本発明に用いられるフッ素系界面活性剤としては、例え

5

ば側鎖にフッ化アルキル基を有する(メタ)アクリレート重合体を挙げることができ、この際好ましくは標準ポリスチレン換算数平均分子量が30,000以下、さらに好ましくは2,000~10,000の範囲にあるものが用いられる。
(メタ)アクリレート重合体の数平均分子量が30,000を*

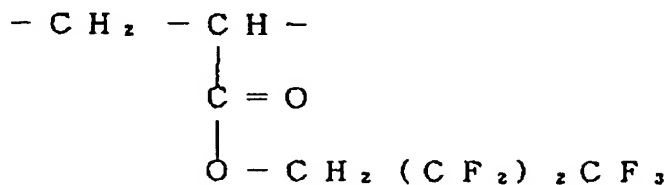
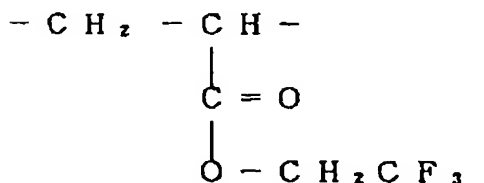
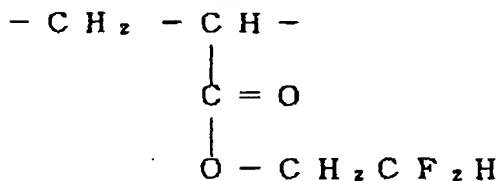


(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは0~20の、aは0~2の、およびbは0~1の整数を示す。)* または下記一般式



(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1~10の、mは0~20の、およびaは0~2の整数を示す。)

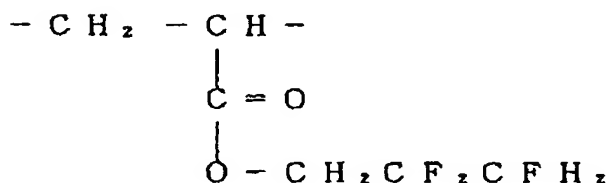
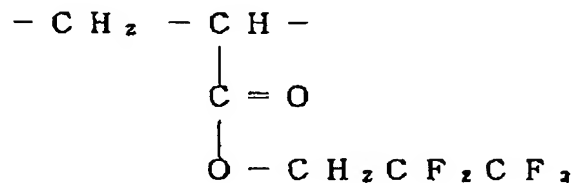
で表わすことができ、具体的には



6

*越えると、塗布性改良の効果が十分でなくなる。

前記(メタ)アクリレート重合体における、側鎖にフッ化アルキル基を有する部分のアクリレート構造単位またはメタクリレート構造単位としては、例えば下記一般式

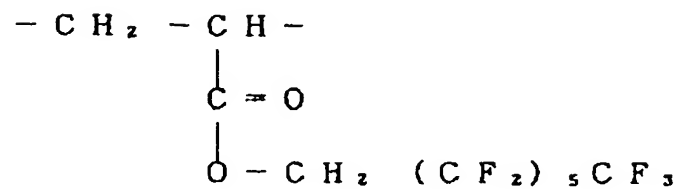
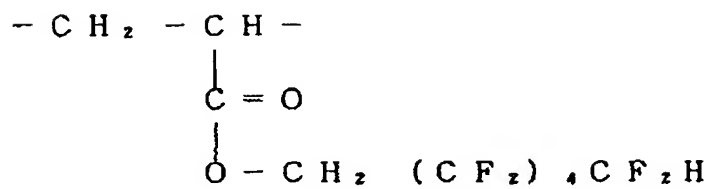
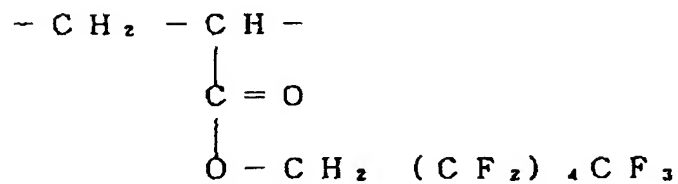
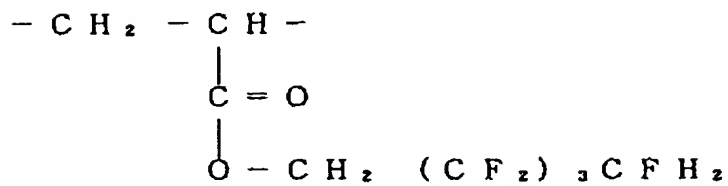
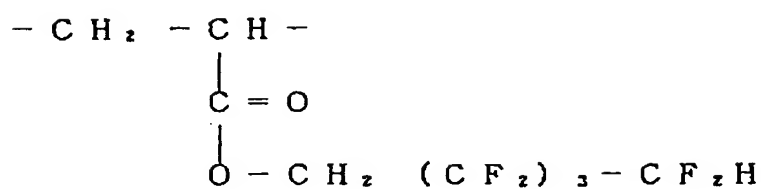
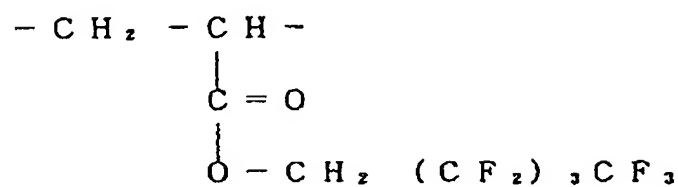
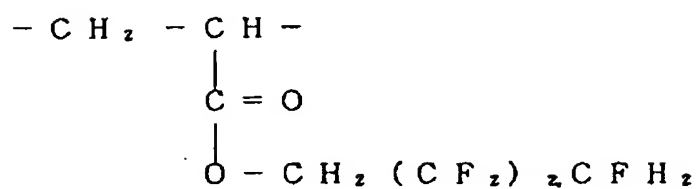
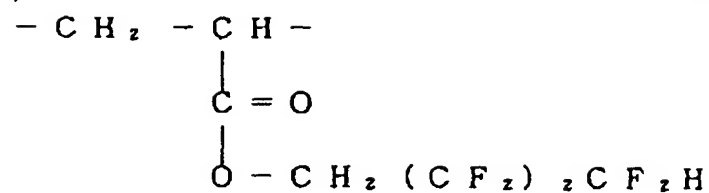


30

40

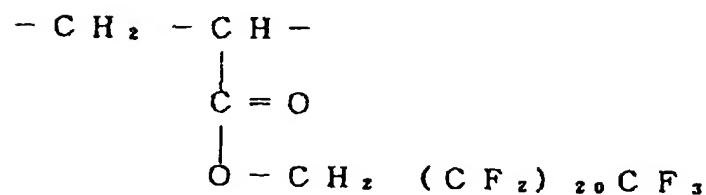
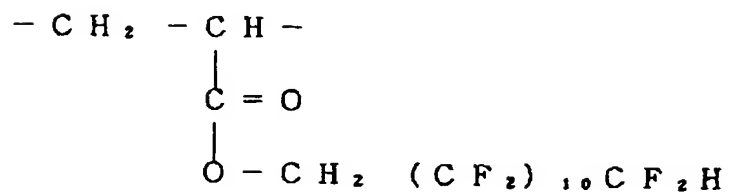
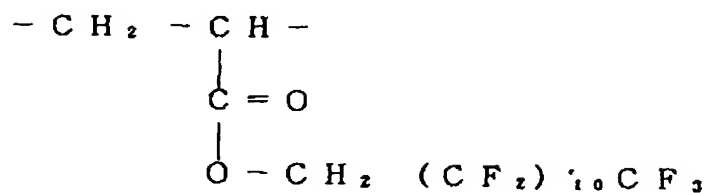
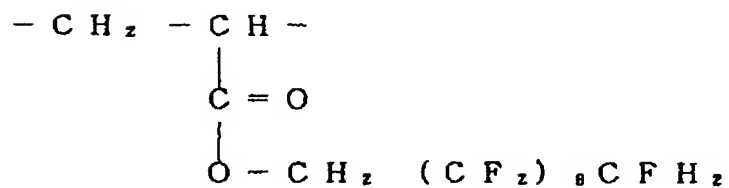
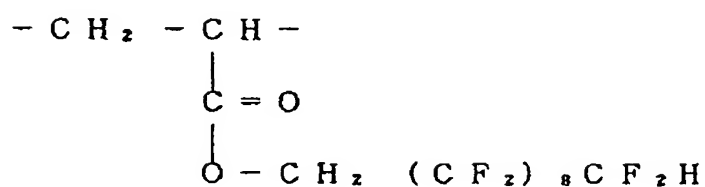
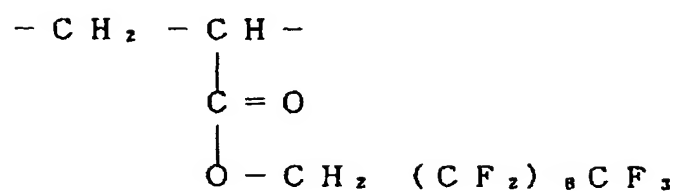
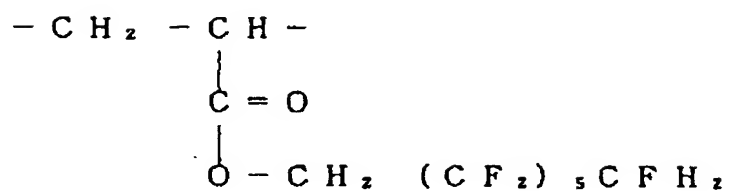
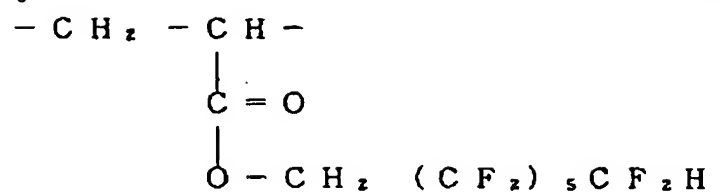
7

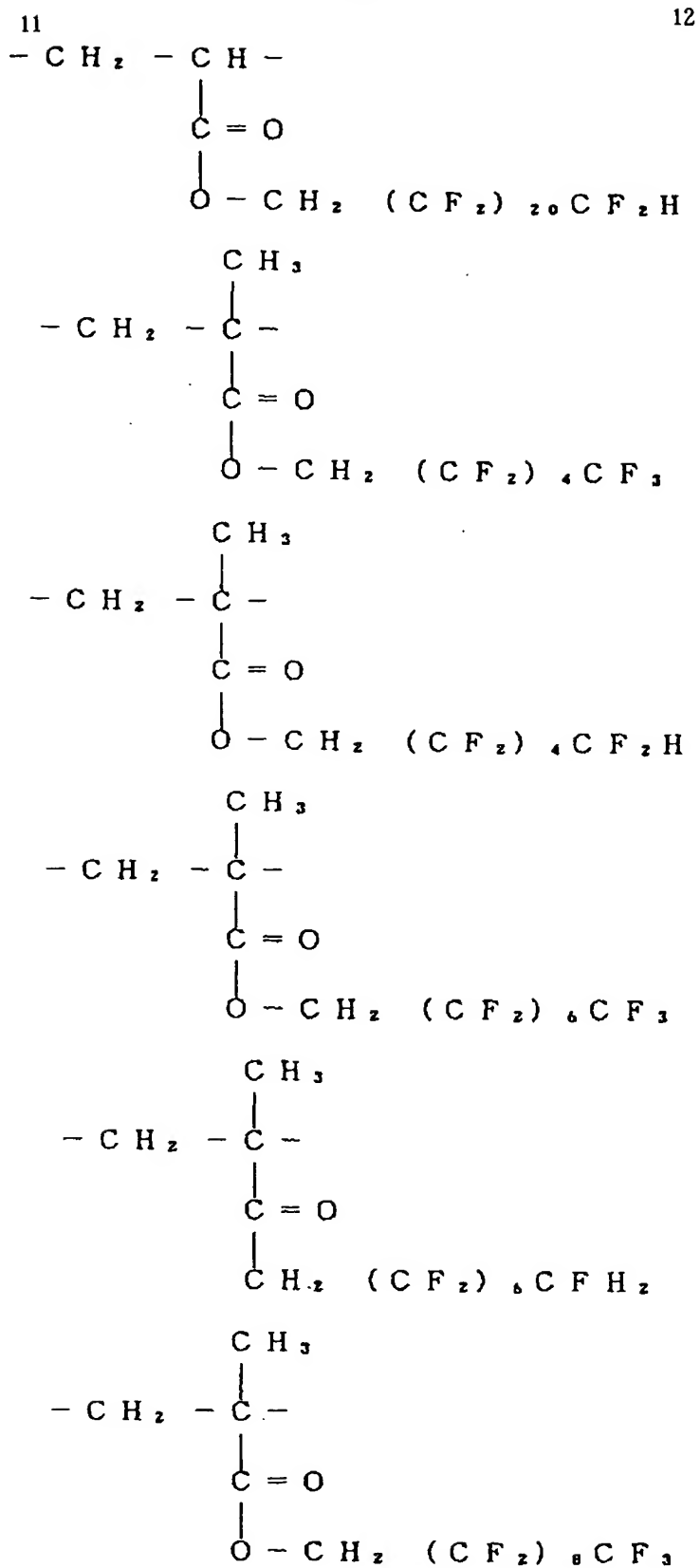
8



9

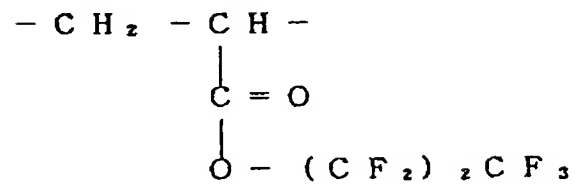
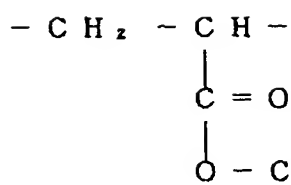
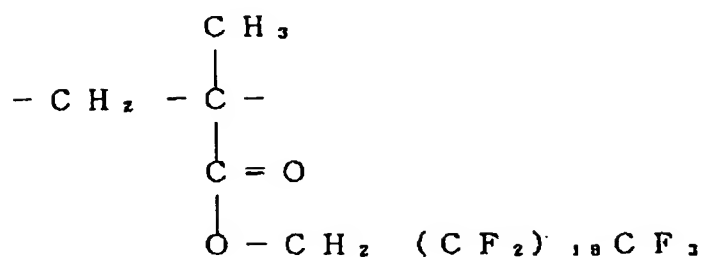
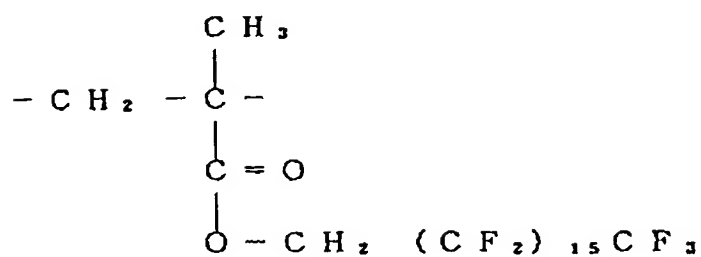
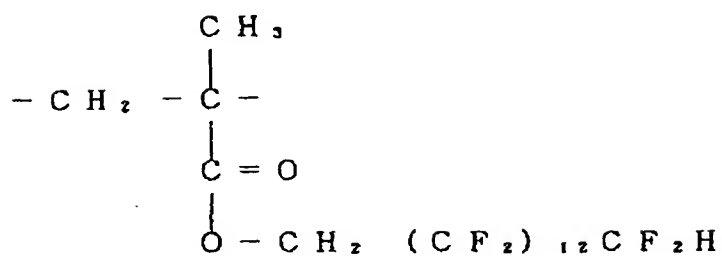
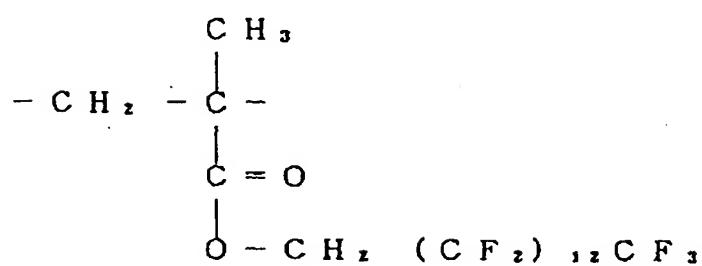
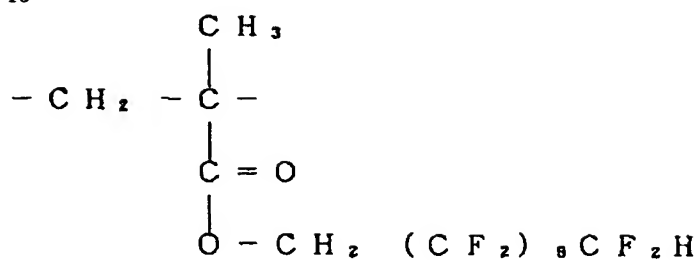
10

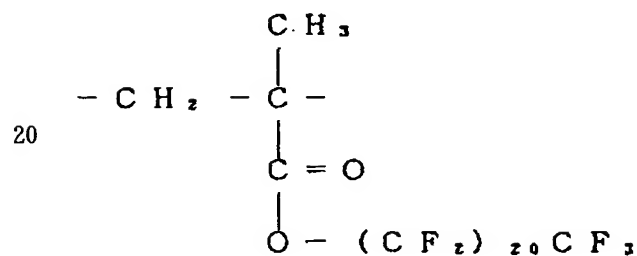
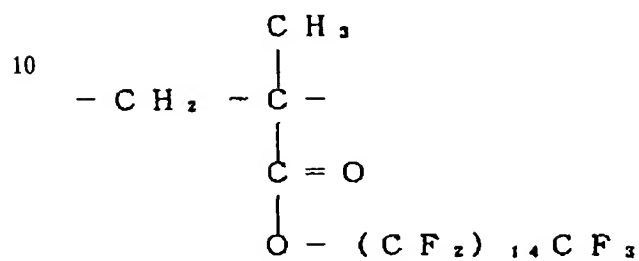
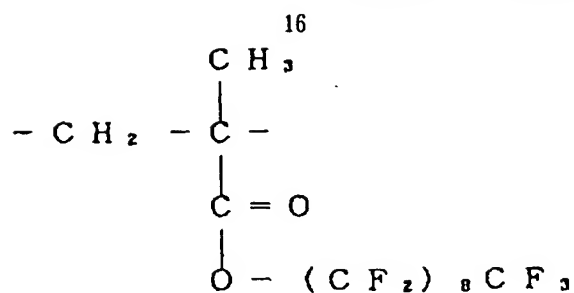
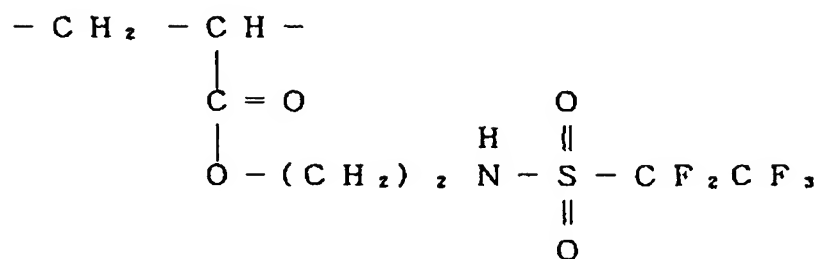
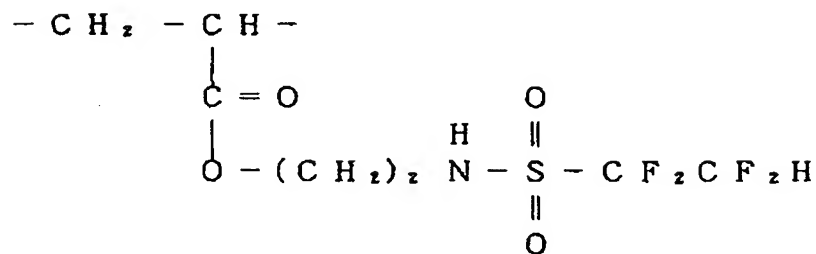
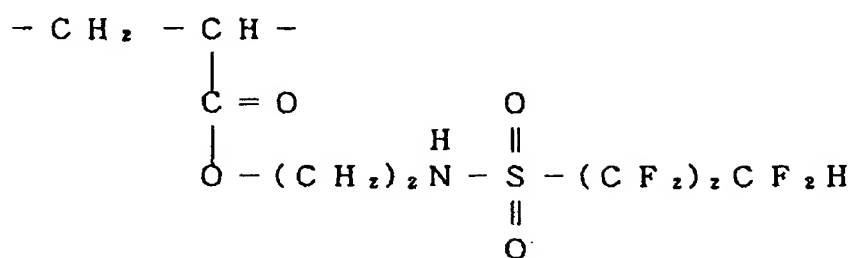
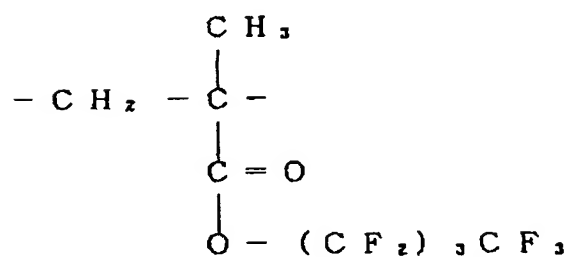
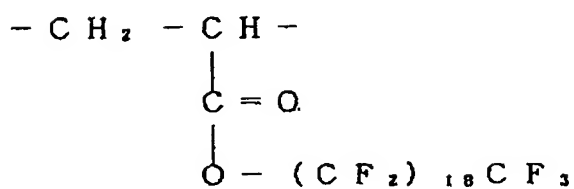
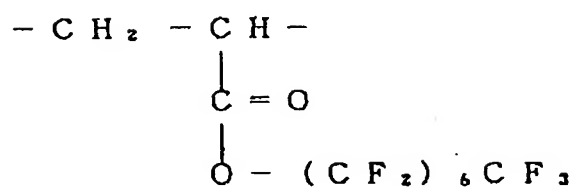
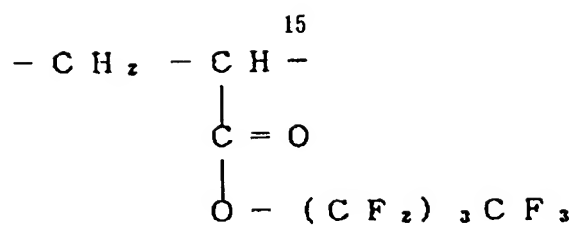


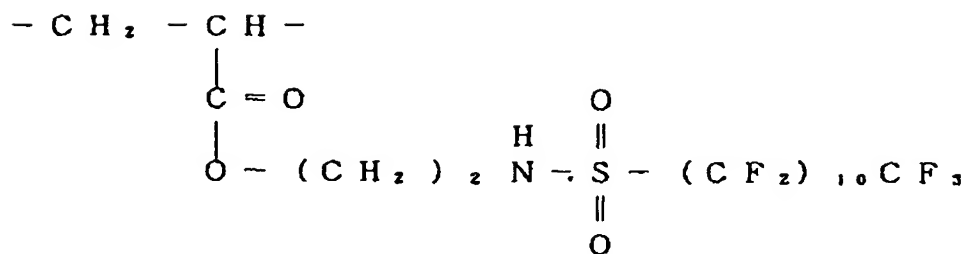
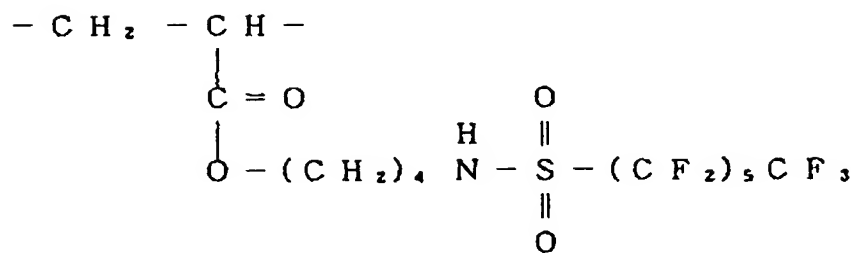
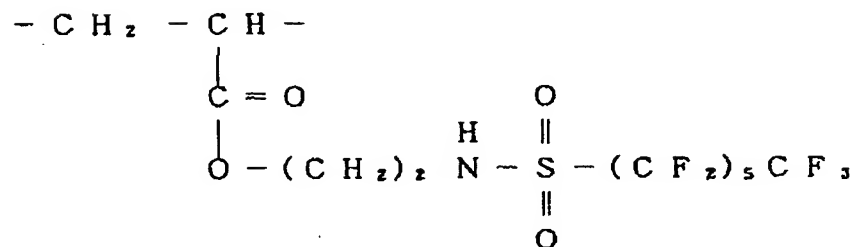
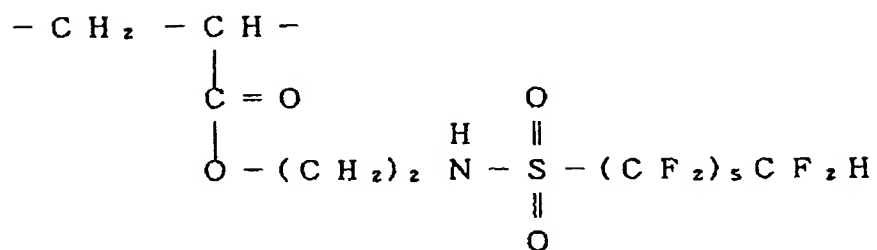
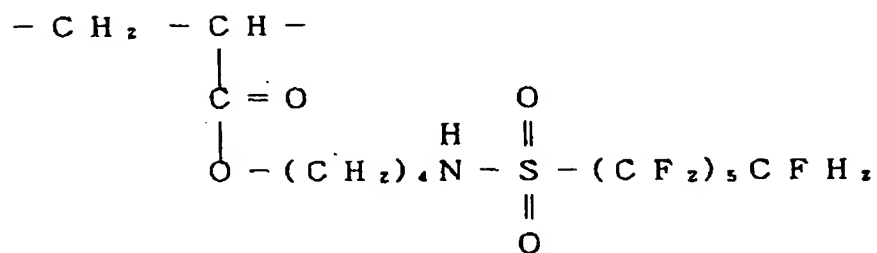


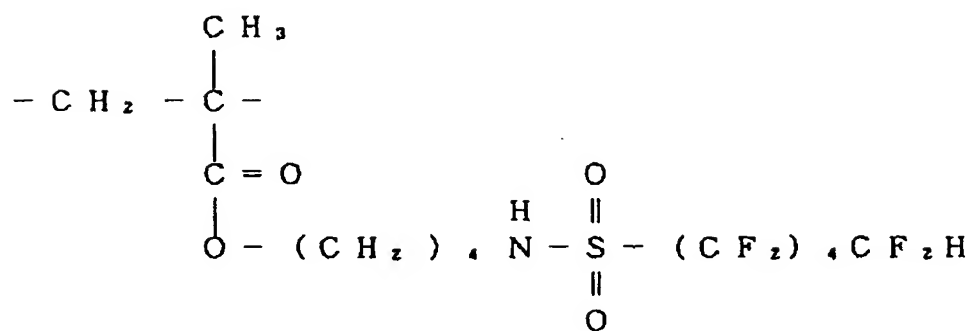
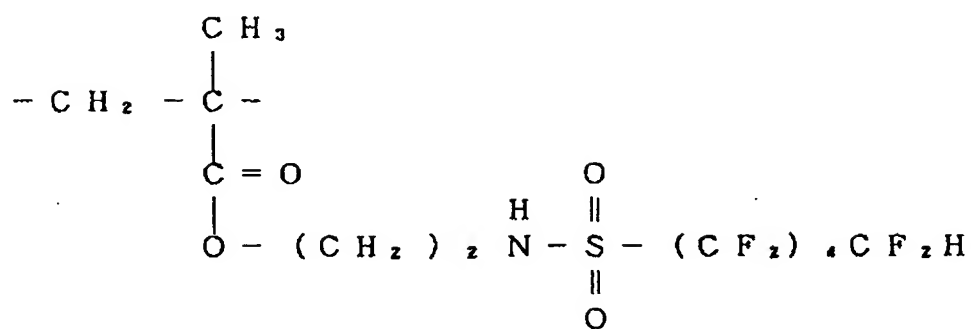
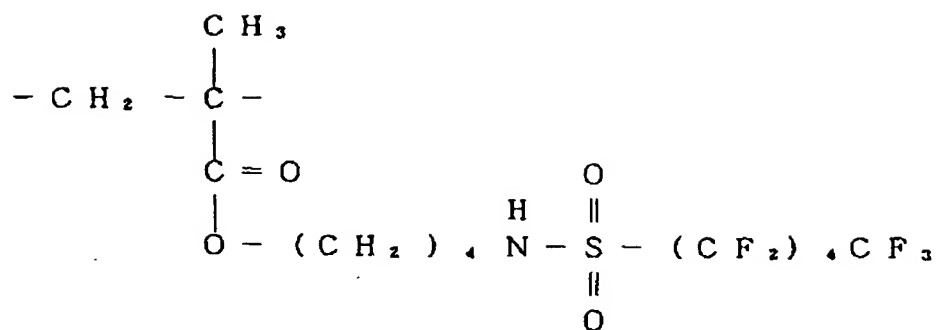
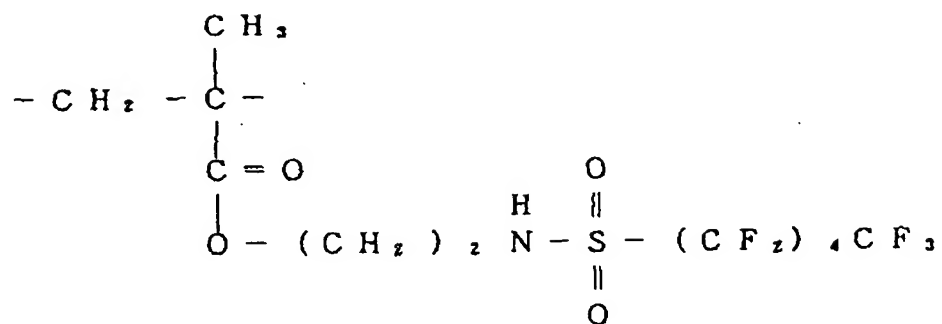
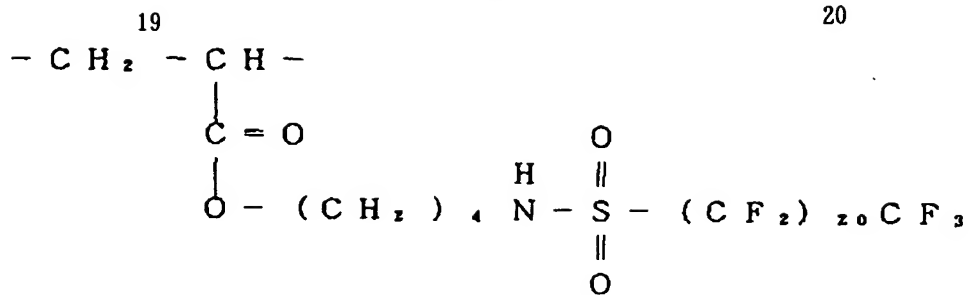
13

14

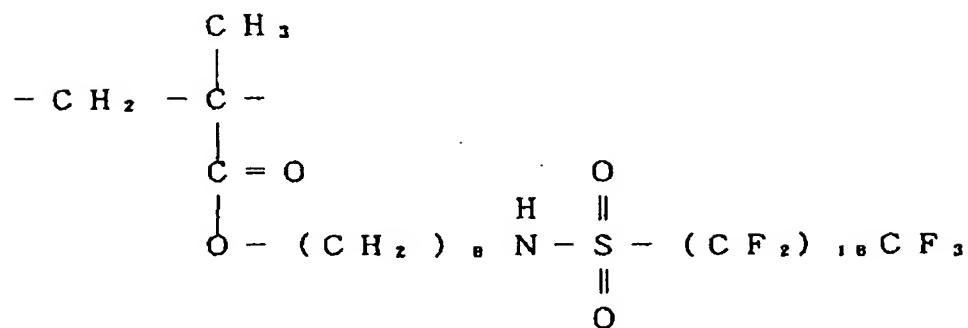
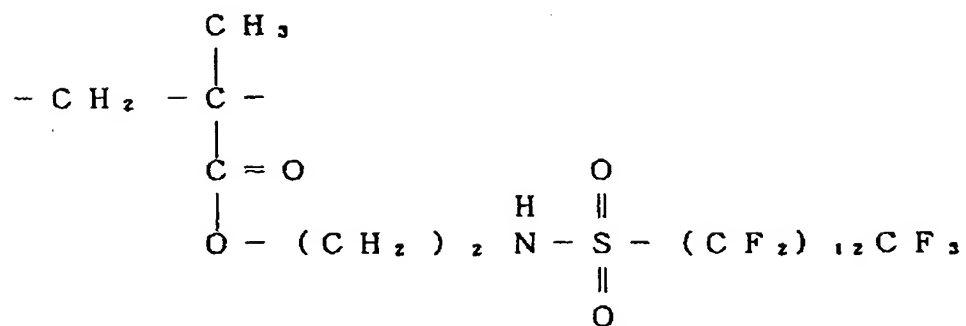
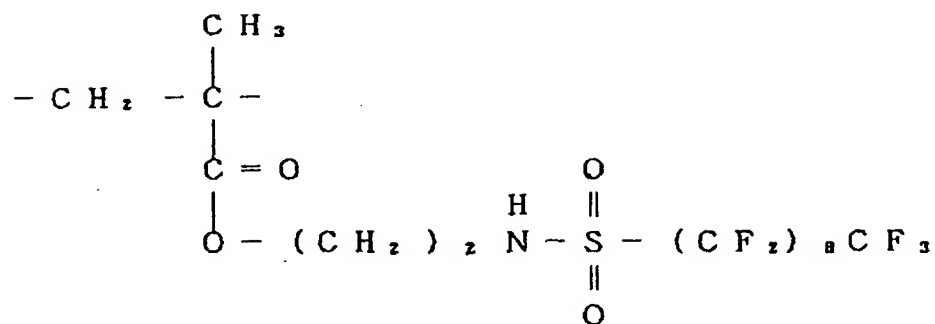
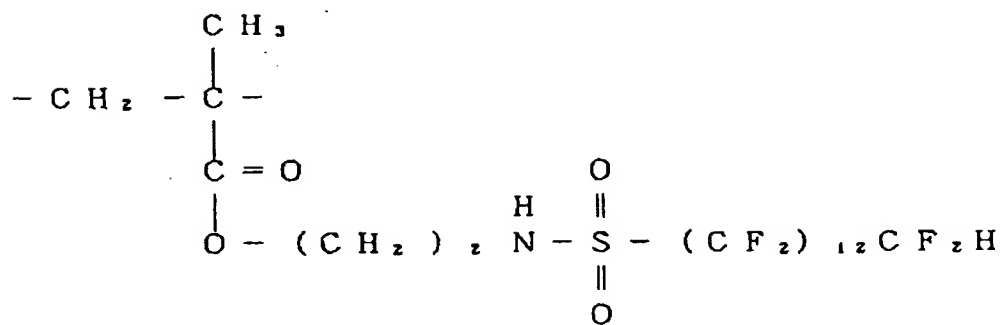
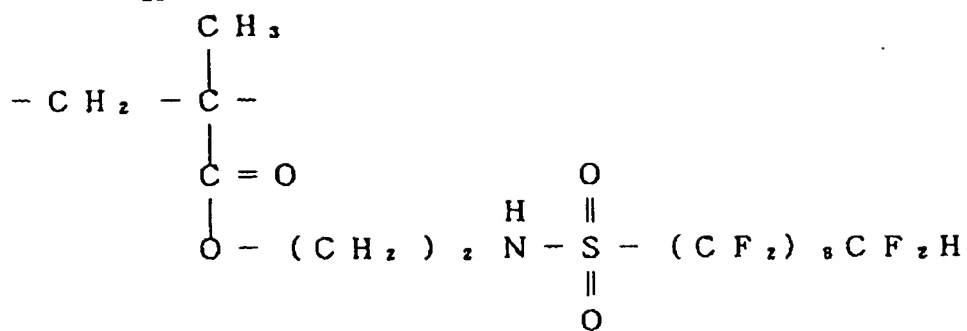






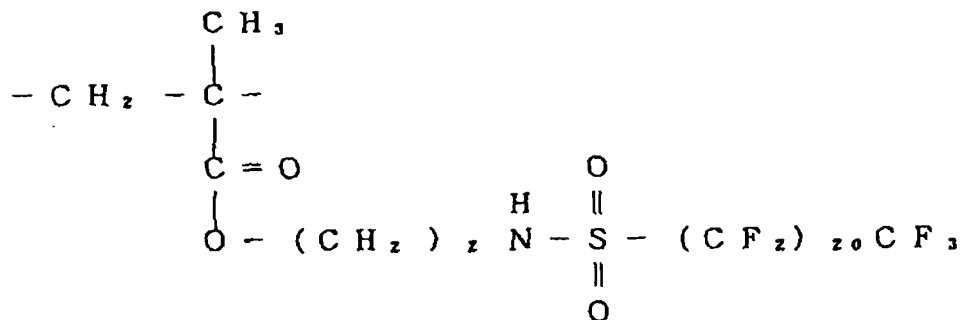
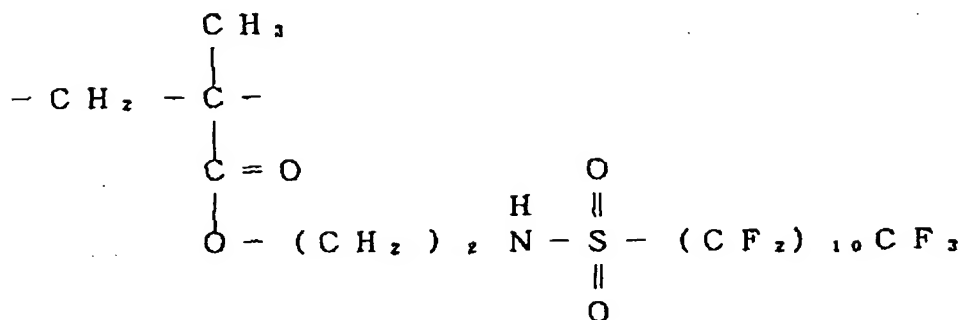
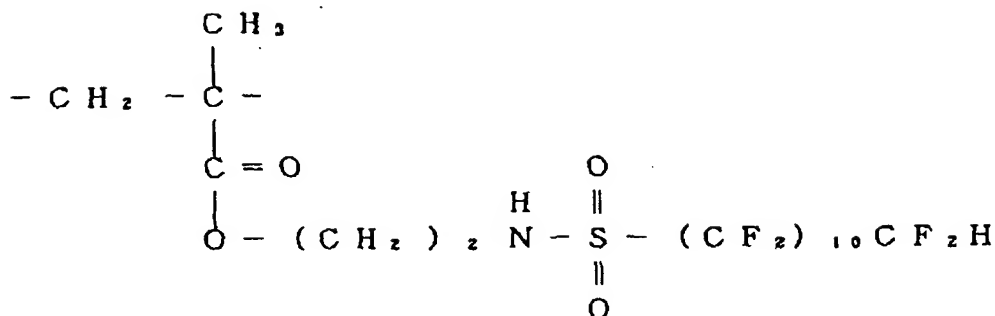
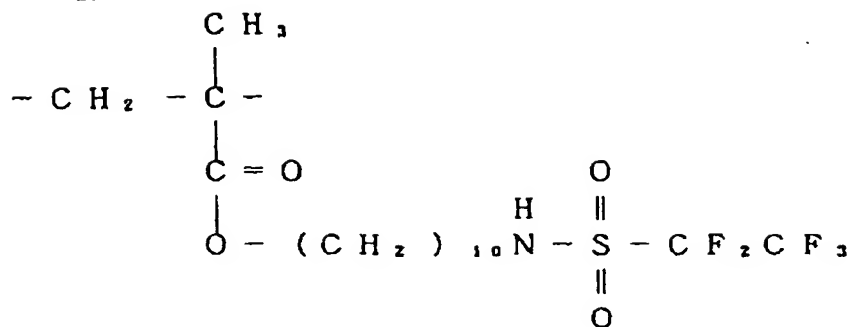


21

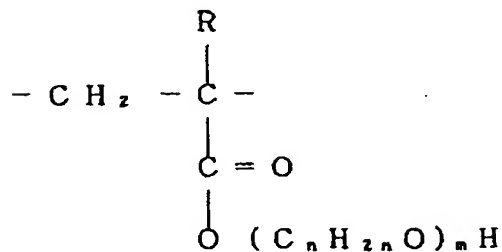


23

24

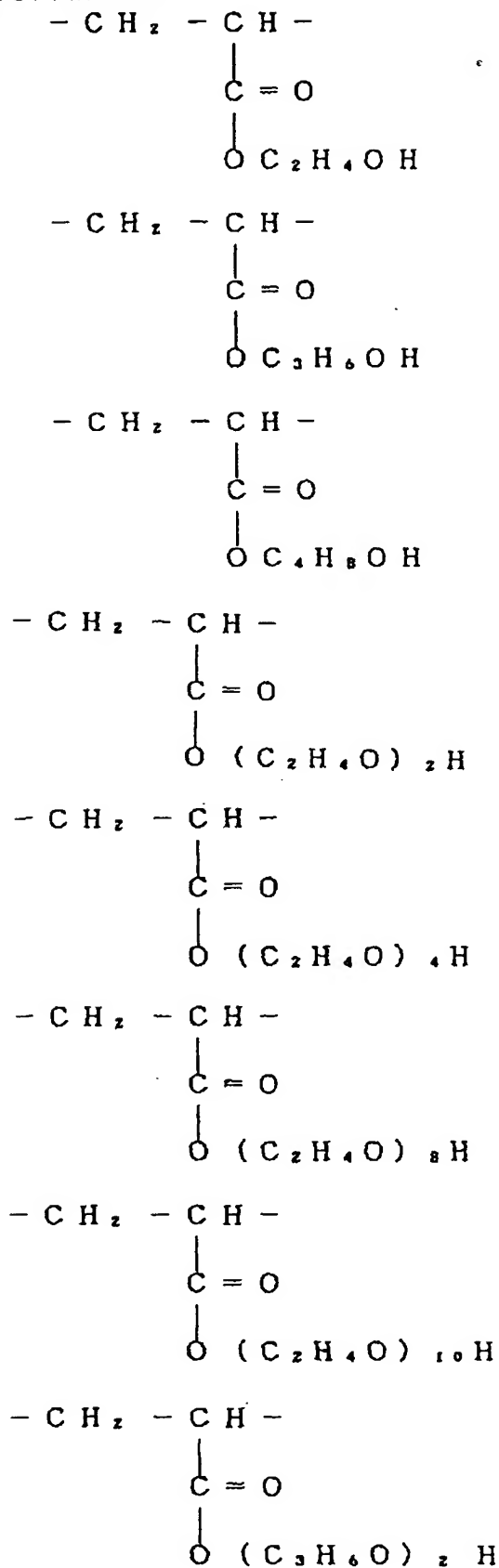


などを挙げるができる。前記側鎖にフッ化アルキル基を有する（メタ）アクリレート重合体は、さらに側鎖にアルキレンオキシド基あるいはアルキル基を有するものであることが好ましい。側鎖にフッ化アルキル基を有する（メタ）アクリレート重合体におけるアルキレンオキシド基を側鎖に有する部分のアクリレート構造単位またはメタクリレート構造単位としては、例えば下記一般式



(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、nは1～
50 6の、およびmは1～10の整数を示す。)で表わすこと

25
ができ、具体的には、

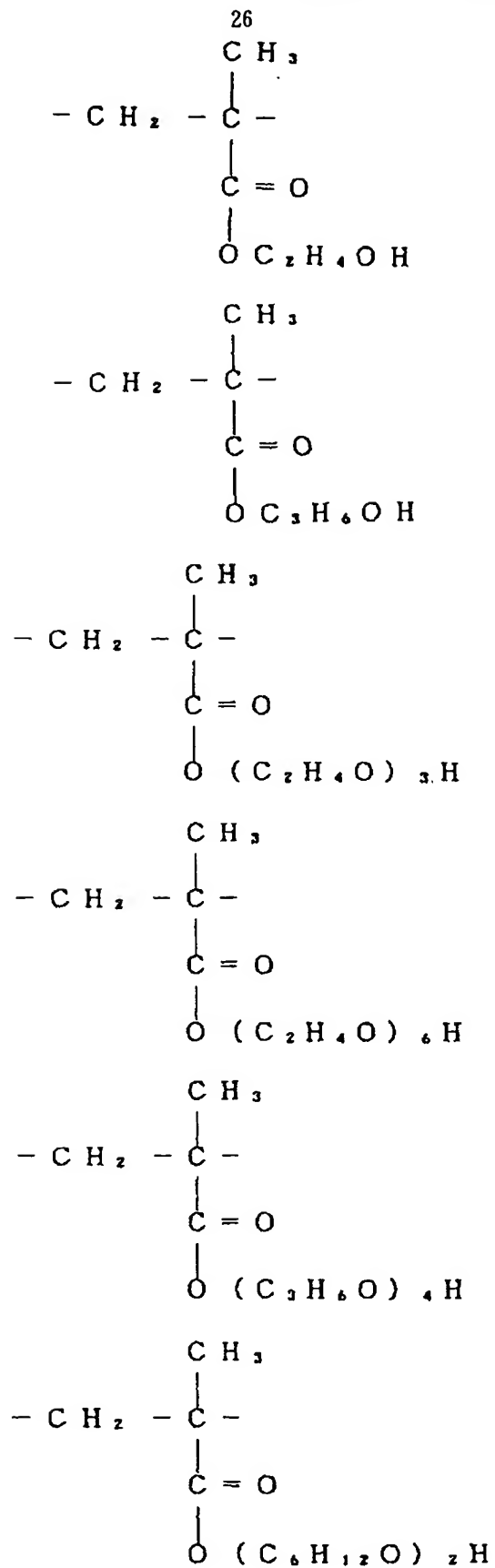


10

20

30

40

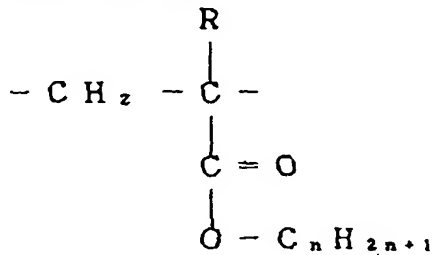


などを挙げることができる。

50 また、側鎖にフッ化アルキル基を有する(メタ)アクリ

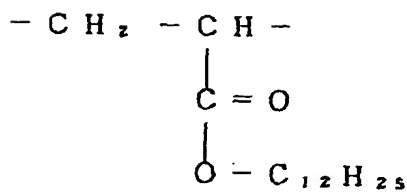
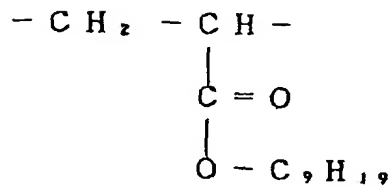
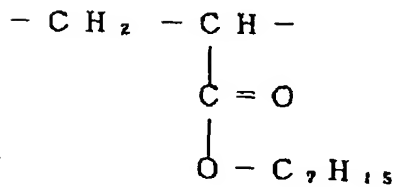
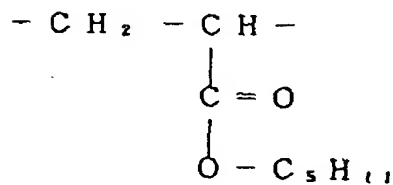
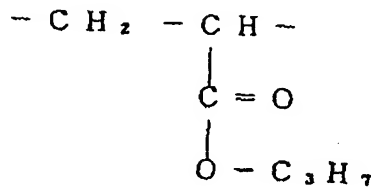
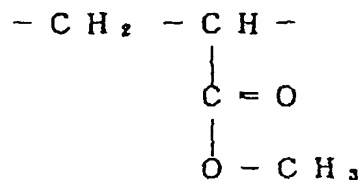
27

レート重合体におけるアルキル基を側鎖に有する部分の
アクリレート構造単位またはメタクリレート構造単位と
しては、例えば下記一般式



10

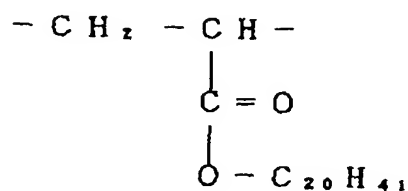
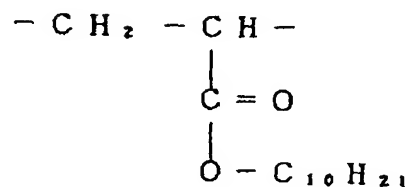
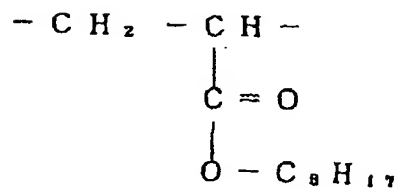
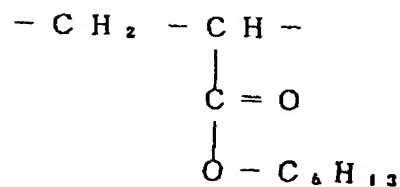
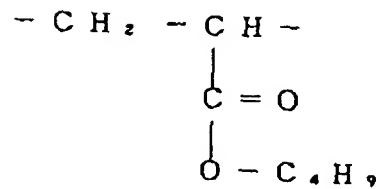
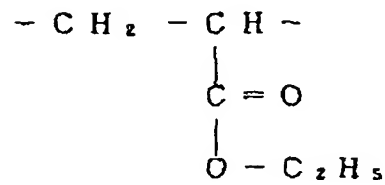
*



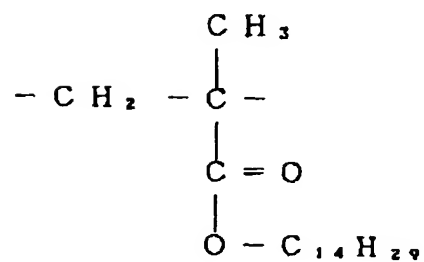
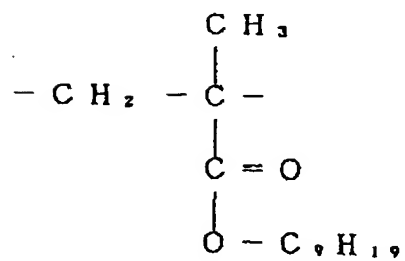
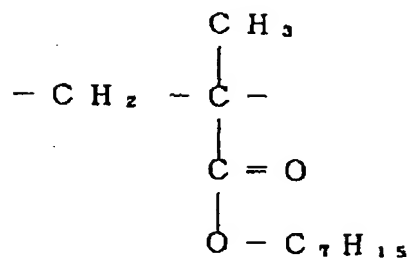
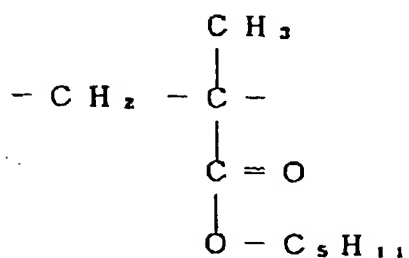
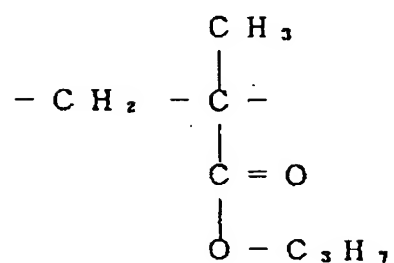
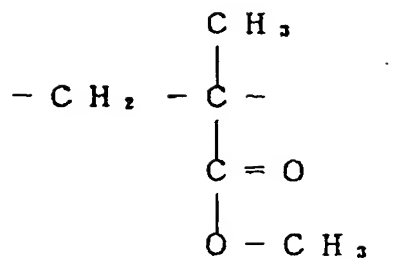
28

* (式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1～
22の整数を示す。)

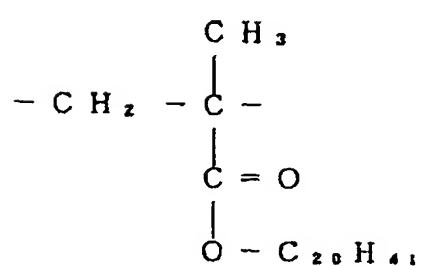
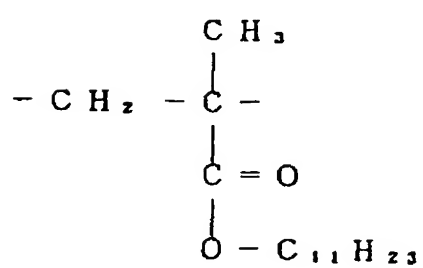
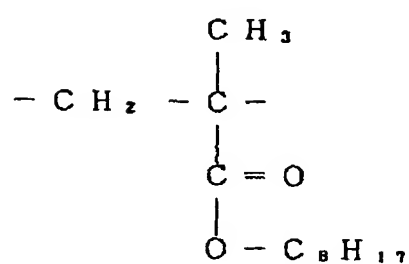
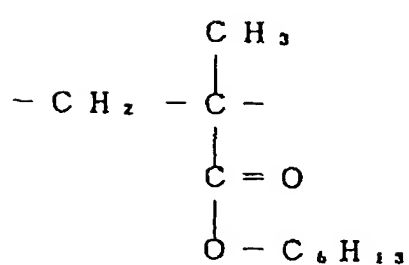
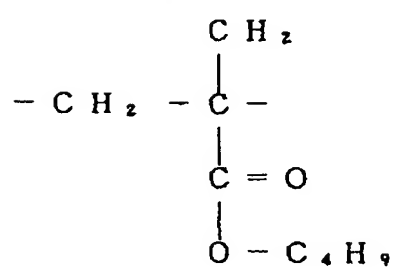
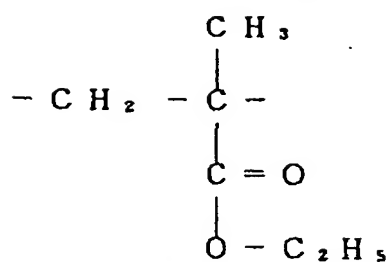
で表わすことができ、具体的には、



29



30



などを挙げることができる。

さらに、側鎖にフッ化アルキル基を有する（メタ）アク

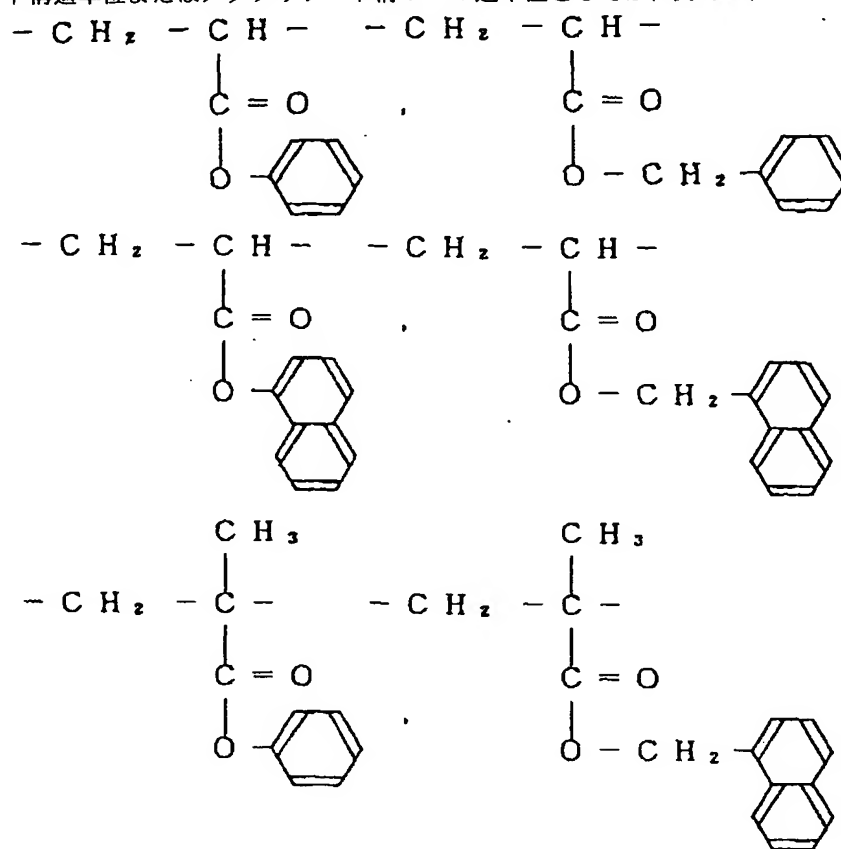
リレート重合体は、側鎖にアリール基、アリレン基など

50 を有していてもよくアリール基、アリレン基などを有す

31

32

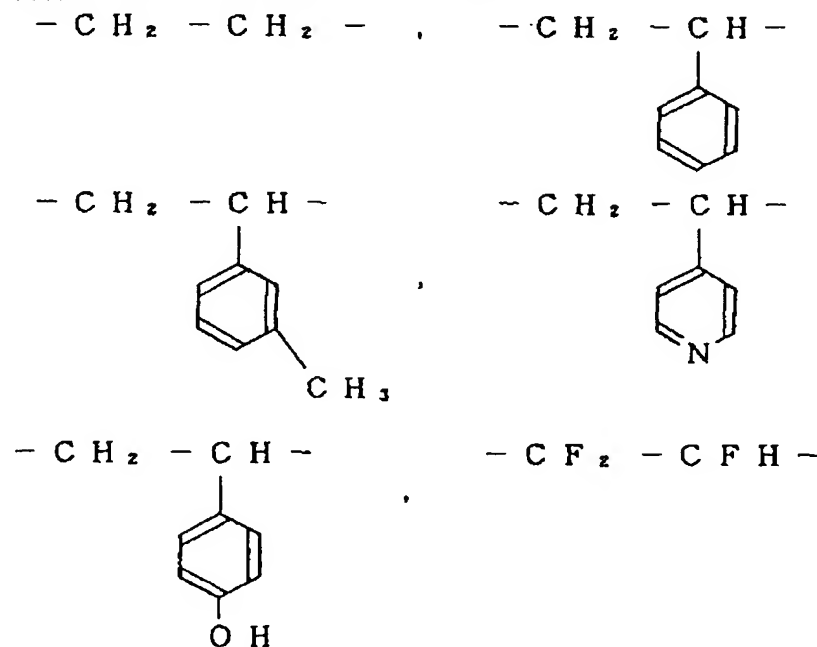
る部分のアクリレート構造単位またはメタクリレート構造単位* *造単位としては、例えば、

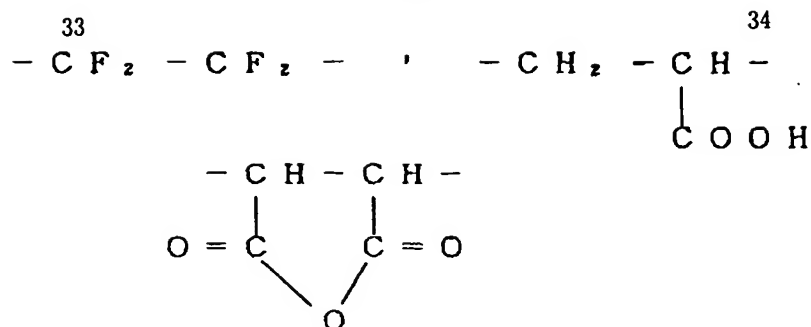


などを挙げることができる。

※(メタ)アクリレート重合体は、前記以外の構造単位、

さらに本発明に用いる側鎖にフッ化アルキルを有する ※ 例えば





などを有していてもよい。

また、

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{NH}_4$ 、

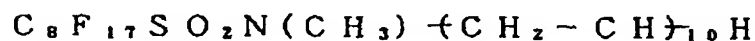
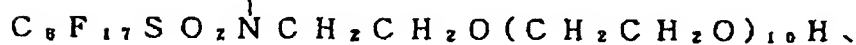
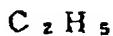
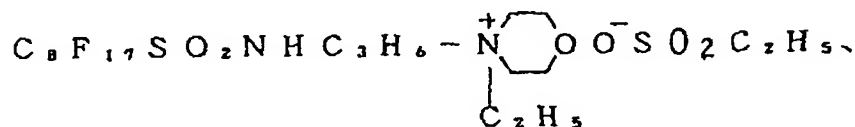
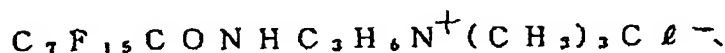
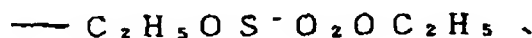
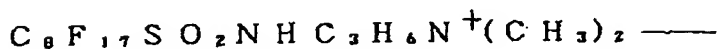
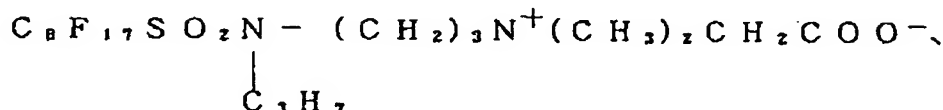
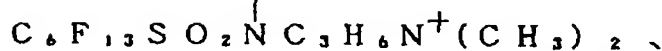
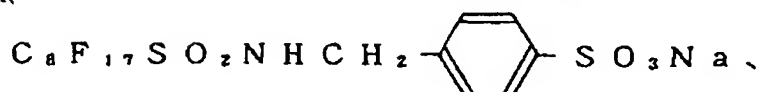
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOK}$ 、

$10 * \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ 、

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-$ 、

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_3\text{H}_7)_5\text{OH}$ 、

* $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ 、



などのフッ素系界面活性剤も用いることができる。さらに本発明におけるフッ素系界面活性剤としては市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S-381」、「S-382」、「SC-101」、「SC-102」、「SC-103」、「SC-104」（いずれも旭硝子（株）製）、フロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-173」（いずれもフロロ

ケミカルー住友スリーエム製）、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」（いずれも新秋田化成（株）製）、シュベゴーフルアー「8035」「8036」（いずれもシュベグマン社製）、「MM1000」、「BM1100」（いずれもビーエム・ヒミー社製）などを挙げることができる。

なお本発明におけるフッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、通常、5～80重量%、好ましくは8～65重量%である。

上記の各種フッ素系界面活性剤は、単独でまたは組合せて用いることができる。

本発明におけるフッ素系界面活性剤は、レジスト組成物を構成するアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し0.0001～2重量部、好ましくは0.0005～1重量部の割合で使用することが望ましい。使用割合が0.0001重量部未満ではストリーションを防止する効果が不十分であり、使用割合が2重量部を越えると組成物の軟化温度が低下するようになる。

本発明に用いられる放射線感応性物質は、前記アルカリ可溶性樹脂と混合したのちに、放射線、例えば紫外線、遠紫外線、X線、電子線、イオン線、分子線、γ線、レーザー光などを照射することによってアルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を変化させる物質であればよく、特に好ましい放射線感応性物質として以下のものを挙げることができる。

(a) キノンジアジド化合物

例えばベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドなどであり、公知のキノンジアジド化合物をそのまま使用することができる。さらに具体的には、J. Kosar 著 "Light-Sensitive Systems" 339～3352, (1965), John Wiley & Sons 社 (New York) や、W.S. DeForest 著 "Photoresist" 50, (1975), McGraw-Hill, Inc. (New York) に記載されているキノンジアジド化合物が挙げられる。すなわち、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸フェニルエステル、ジ- (1', 2'-ベンゾキノンジアジド-4'-スルホニル) -4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-(N-エチル-N-β-ナフチル)-スルホンアミド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸シクロヘキシルエステル、1-(1', 2'-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル)-3, 5-ジメチルピラゾール、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4'-ヒドロキシジフェニル-4"-アゾ-β-ナフトールエステル、N,N-ジ- (1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル) -アニリン、2-(1', 2'-ナフトキノンジアジド-5'-スルホニルオキシ)-1-ヒドロキシアントラキノン、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1モルとの縮合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2モルと4, 4'-ジヒドロキシー-1, 1'-ジフェニルスルホン1モルとの縮合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド1モルとブルプロガリン1モルとの縮合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-(N-ジヒドロアピエチ

ル) スルホンアミドなどを例示することができる。

また特公昭37-1953号公報、同37-3627号公報、同37-13109号公報、同40-26126号公報、同40-3801号公報、同45-5, 604号公報、同45-27, 345号公報、同51-13, 013号公報、特開昭48-96, 575号公報、同48-63, 802号公報、同48-63, 803号公報、同58-75, 149号公報、同58-17, 112号公報、同59-165, 053号公報などに記載されたキノンジアジド化合物も使用することができる。

さらに米国特許第3, 046, 120号明細書中に記載されているナフトキノン- (1, 2) -ジアジド- (2) -スルホン酸クロリドとノボラック樹脂とのエステル、米国特許第3, 635, 700号明細書に記載されているピロガロール-アセトン樹脂とナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドのエステル、特開昭55-76, 346号、同56-1, 044号、および同56-1, 045号の各公報に記載されているポリヒドロキシフェニル樹脂とナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドのエステル、特開昭50-113, 305号公報に記載されているp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたはこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体にナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドをエステル反応させたもの、特公昭49-17481号公報記載のスチレンモノマーとフェノール誘導体との重合体生成物とキノンジアジドスルホン酸との反応生成物、ポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドのエステルなども使用することができる。キノンジアジド化合物を使用する際の配合割合は、レジスト組成物のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、5～50重量部であり、好ましくは10～40重量部である。

(b) ジアゾ樹脂

好適なジアゾ樹脂としては、p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えばヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応生成物であるジアゾ樹脂無機塩、米国特許第3, 300, 309号明細書に記載されているような、前記縮合物とスルホン酸類の反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩などが挙げられる。これらジアゾ樹脂を使用する際の配合割合はレジスト組成物のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、2～30重量部であり、好ましくは5～20重量部である。

(c) 芳香族アジド化合物または芳香族ジアジド化合物

例えば特開昭58-203438号公報に記載されているようなアジドカルコン類、ジアジドベンザルメチルシクロヘキサノン類およびアジドシンナミリデンアセトフェノン類、日本化学会誌 (No. 12, p-1708～1714, 1983年) に記載されている芳香族アジド化合物または芳香族ジアジド化合物などが挙げられる。これら芳香族アジド化合物または芳香族ジアジド化合物を使用する際、配合割合はレジスト組成物のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し

て、通常、1～40重量部であり、好ましくは2～35重量部である。

(d) ポリ(オレフィンスルホン)類

例えば特開昭59-152号公報に記載されているようなポリ(2-メチルペンテン-1-スルホン)、ポリ(ブテン-スルホン)などの(オレフィンスルホン)類などが挙げられる。

これらポリ(オレフィンスルホン)類を使用する際の配合割合は、レジスト組成物のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、2～35重量部であり、好ましくは3～30重量部である。

上記の各種放射線感応性物質は、種類を選択のうえ、組合せて用いることも出来る。本発明のレジスト組成物は前記アルカリ可溶性樹脂、フッ素系界面活性剤および放射線感応性物質を有機溶剤に混合して用いる。

さらに本発明のレジスト組成物には、必要に応じて保存安定剤、染料、顔料、増感剤、接着助剤、フッ素系以外の界面活性剤などを添加することができる。

また本発明のレジスト組成物の塗膜とシリコン酸化膜などの基板との接着性を向上させるため、ヘキサメチルジシラザンやクロロメチルシランなどを予じめ被塗布基板に塗布することもできる。

本発明のレジスト組成物の塗布方法としては、スピンコーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ブレードコーティングなどの各種の方法を用いることができ、いずれの塗布方法においても本発明の効果を十分に得ることができる。

本発明のレジスト組成物によって形成されるレジスト塗膜を現像するための現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミンなどの第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミンなどの第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミンなどの第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩、またはピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどの環状アミン類のアルカリ類の溶液、一般には水溶液が使用され、金属を含有する現像液の使用が問題となる集積回路作製時には、第四級アンモニウム塩や環状アミン類の溶液を使用するのが好ましい。また上記アルカリ類の溶液に界面活性剤を適量添加した溶液を現像液に使用することもでき、さらに上記アルカリ類の水溶液を用いる際にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒を配合することもできる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンと α -ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドとの縮合物26.5gと、クレゾールとホルムアルデヒドとを縮合してなるノボラック樹脂100gを乳酸エチル336gに溶解して溶液を調製し、これにフッ素系界面活性剤「S-382」(旭硝子(株)製を溶液中の固形分に対して5ppmの濃度で添加してレジスト組成物を調製した。

このレジスト組成物を直径4インチのシリコンウエハ上にスピンコーティング法により回転数3,000rpmで塗布した後、90℃に保った空気循環型オープン中で25分間加熱乾燥し、膜厚が1.5 μ mのレジスト膜を有するシリコンウエハを得た。なお、ここにおいて用いたシリコンウエハは、表面に、熱酸化によって形成された厚さ0.7 μ mの二酸化シリコンの被膜を有するものである。

以上のようにして得られた、レジスト膜を有するシリコンウエハ(以下「サンプル」という)について次のような項目について評価テストを行った。その結果を第1表に示す。

(1) ストリエーション

サンプルのレジスト膜表面を光学顕微鏡によって倍率100倍で観察し、ストリエーションの発生状態を調べた。評価はストリエーションの発生が認められないものを「○」、やや認められるものを「△」、はっきりと認められるものを「×」として表わす。

さらに、レジスト膜の表面のあらさを、表面あらさ計「タリステップ」(ランクテラーホブソン社製)によって測定した。

(2) 塗れ残り(濡れ性)

サンプルのレジスト膜表面を目視で観察し、塗れ残りの発生の有無を調べた。評価は、塗れ残りの発生しなかったものを「○」、サンプルの周辺部のごく一部に発生したものを「△」、サンプルの周辺部の一部に発生したものを「×」として表わす。

(3) サイドエッチング(耐ウエットエッチング性)

サンプルをコンタクトライナー「PLA501F」(キャノン(株)製)を用い、線幅が2 μ mのパターンのマスクを介して紫外線を露光した後、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.4重量%水溶液を用いて60秒間現像し、流水下で20秒間リンスし、線幅2 μ mのレジストパターンを得た。次にこのレジストパターンが形成されたサンプルを130℃に保った空気循環型オープン中で30分間ポストバークした後に、49重量%のフッ化水素水溶液/40重量%のフッ化アンモニウム水溶液(重量比1/1)より成るエッチャントを用いて6分間エッチングし、レジストパターンを剥離した。このようにして得られたウエハのエッチング部分についてサイドエッチを測定した。サイドエッチは、第1図に示すように、二酸化シリコンの

被膜がエッチングされて形成されたパターン部 1 の上面における幅を A、パターン部 1 の底面（二酸化シリコンの被膜とシリコン層 2 との境界面）における幅を B としたとき、次式によって得られるものである。

$$\text{サイドエッチ} = \frac{B - A}{2} \quad (\mu\text{m})$$

実施例 2～4、比較例 1～7

フッ素系界面活性剤の種類および添加量、ならびにレジスト組成物を調製するのに用いた有機溶剤を第 1 表に示すとおりとしたほかは、実施例 1 と同様にしてレジスト

第 1 表

		有機溶剤	フッ素系界面活性剤		ストリエーション	表面あらさ (Å)	塗れ残り	サイドエッチ (μm)
			種類	添加量 (ppm)				
実施例	1	乳酸エチル	s-382	10	○	150	○	0.80
	2	乳酸エチル	s-382	100	○	80	○	0.80
	3	乳酸メチル	s-382	10	○	130	○	0.81
	4	乳酸メチル	s-382	100	○	80	○	0.84
比較例	1	メチルセロソルブアセテート	—	—	×	200	×	0.92
	2	ジグリム	—	—	×	200	×	0.94
	3	炭酸プロピレン	—	—	×	190	×	0.92
	4	γ-ブチロラクトン	—	—	×	200	×	0.95
	5	シクロペンタノン	—	—	×	250	×	0.95
	6	乳酸エチル	—	—	×	1000	×	0.92
	7	乳酸メチル	—	—	×	1100	×	0.93

〔発明の効果〕

本発明の半導体微細加工用レジスト組成物は、モノオキシモノカルボン酸エステルを含有する特定の有機溶剤およびフッ素系界面活性剤を含有しており、以下の効果を有する。

(1) スピンコーティングによる塗膜の形成においてストリエーションの発生がほとんどないなどの塗布性に優れ、きわめて平滑な表面を有するレジスト膜を形成することができる。

(2) レジスト組成物の半導体基板に対する濡れ性が良好であって塗れ残りを生ずることがなく、均一で完全なレジスト膜を形成することができる。

(3) 半導体基板に対する接着性が良好であって、サイドエッチング現象すなわちレジストパターン部の下に

組成物を調製し、さらにこのレジスト組成物を用いて実施例 1 と同様にシリコンウエハ上にレジスト膜を形成し、計 3 種のサンプルを得た。

また、比較例として各有機溶剤についてフッ素系界面活性剤を使用しないほかは実施例 1～4 と同様にしてレジスト組成物を調製し、さらにこのレジスト組成物を用いて実施例 1 と同様にシリコンウエハ上にレジスト膜を形成し、計 7 種のサンプルを得た。

これら 10 種の各サンプルについて、実施例 1 において述べたと同様の項目について評価テストを行った。その結果を第 1 表に示す。

エッチャントが浸み込みエッチングされる現象を生じにくく、耐ウエットエッチング性に優れたレジスト膜を形成することができる。

本発明の半導体微細加工用レジスト組成物は、以上のような特徴を有しているので、半導体基板に高精度のリソグラフィを達成することができ、例えば半導体集積回路の製造において用いられる微細加工用のレジストとして好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

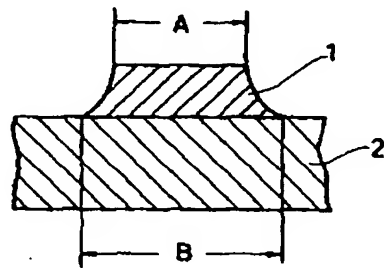
第 1 図は、実施例におけるサイドエッチングの測定方法を示す説明図である。

1……パターン部、2……シリコン層

A……パターン部上面における幅

B……パターン部底面における幅

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 榛田 善行

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(56)参考文献

特開 昭54-66776 (JP, A)

特開 昭50-84303 (JP, A)

特開 昭59-231534 (JP, A)

特開 昭59-155838 (JP, A)

特開 昭54-121114 (JP, A)

特開 昭54-135004 (JP, A)

特開 昭58-105143 (JP, A)

特開 昭59-137943 (JP, A)

特開 昭62-123444 (JP, A)

特開 平1-145649 (JP, A)